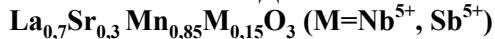


И. О. ТРОЯНЧУК, Д. В. КАРПИНСКИЙ, В. М. ДОБРЯНСКИЙ, А. Н. ЧОБОТ, О. С. МАНТЫЦКАЯ

## ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МАНГАНИТАХ



Проведены нейтронографические и магнитные измерения составов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_3$  (M=Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>), в которых ионы марганца находятся в окислительном состоянии, близком к 3+. Показано, что эти соединения являются ферромагнетиками с  $T_C=145$  К и магнитным моментом более чем  $3 \mu_B/\text{Mn}$  при 2 К. Предполагается, что ферромагнитное состояние обусловлено существенной гибридизацией  $e_g$ -орбиталей марганца и кислорода, что усиливает положительную часть сверхобменных взаимодействий.

**Ключевые слова:** магнитная и кристаллическая структура; ферромагнетизм; сверхобменные взаимодействия.

$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_3$  (M=Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>) ceramics have been studied using neutron diffraction and magnetization measurements, the manganese ions are supposed to be in nearly 3+ oxidative state. It is shown that the solid solutions have ferromagnetic order with transition temperature  $T_C = 145$  K and magnetic moment estimated for each Mn ion exceeds  $3\mu_B$  at 2 K. It is supposed that ferromagnetic state is induced by significant hybridization of the  $e_g$ -orbital of the manganese and oxygen ions thus strengthening positive term in superexchange interactions.

**Key words:** magnetic and crystal structure; ferromagnetism; superexchange interactions.

В манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln – лантаноид, А – щелочно-земельный ион) магнитные свойства и электропроводность коррелируют друг с другом. Ферромагнитное упорядочение, возникающее при появлении разновалентных ионов марганца, может привести к металлической проводимости. Ферромагнетизм манганитов обычно объясняют в модели двойного обмена, предложенной К. Зинером [1], в соответствии с которой ферромагнетизм обусловлен свободным перемещением носителей заряда между разновалентными ионами марганца. При этом предполагается, что сверхобменные взаимодействия в основном антиферромагнитны и не дают существенного вклада в ферромагнитную часть обмена [2].

Однако было обнаружено, что ферромагнитное состояние может возникнуть в манганитах без эффекта смешанной валентности ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [3–7]. Например, базовое соединение  $\text{LaMnO}_3$  выше температуры перехода *орбитальный порядок – беспорядок* (вблизи 750 К) ведет себя по магнитным свойствам как ферромагнетик с аппроксимированной точкой Кюри, равной 160 К [7]. Это означает, что орбитальное разупорядочение может привести от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Установлено, что дальний ферромагнитный порядок возникает в системе  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при  $x > 0,15$  без наличия ионов  $\text{Mn}^{4+}$  [3]. Магнитные свойства  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  близки к чисто ферромагнитному состоянию с  $T_C = 65$  К [3–6]. Сначала Гуденаф интерпретировал ферромагнетизм в этой системе динамической связью заполнения  $e_g$ -орбиталей с колебаниями решетки – «вибрационным» сверхобменом [6, 7]. Однако нейтронографические исследования системы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  не выявили явной структурной неоднородности [3]. Поэтому было высказано предположение, что орбитальное упорядочение является однородным по кристаллу вплоть до  $x = 0,5$ , и магнитная структура была рассчитана в однородной модели наклона магнитных подрешеток [3]. Для того чтобы совместить орбитальное упорядочение и ферромагнетизм, была высказана гипотеза, что статическое орбитальное упорядочение может привести к однородному ферромагнитному упорядочению путем смешивания  $d_z^2$  и  $d_x$  и  $d_y^2$  орбиталей [5]. Однако переход *орбитальный порядок – беспорядок* является фазовым переходом первого рода и происходит через двухфазное состояние [7]. Кроме того, двойной обмен не играет существенной роли в  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  и не может привести к неколлинеарной магнитной структуре. Важно отметить, что орбитально разупорядоченный  $\text{LaMn}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_3$  характеризуется более сильными положительными обменными взаимодействиями по сравнению с  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ , в котором предполагается наличие орбитального упорядочения [3].

Диэлектрическое ферромагнитное состояние также было обнаружено в манганите  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$ , в котором ионы разновалентного марганца также отсутствуют [8]. Для того чтобы выяснить природу ферромагнитного упорядочения в этом составе, мы провели нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры при низких температурах манганитов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ ).

#### Методика эксперимента

Поликристаллические образцы были получены методом твердофазных реакций при 1500–1550 °С в течение 7 ч. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения V15 (HZB, Германия). Уточнение кристаллической и магнитной структур было проведено по методу Ритвельда. Магнитные измерения выполнены на установке для измерения физических свойств (Cryo-genic Ltd).

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности составов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , измеренные при 5 К. Из графика видно, что спонтанный магнитный момент на один ион марганца для обоих составов превышает 3 магнетона Бора. Коэрцитивная сила очень мала, что свидетельствует о слабой магнитной анизотропии. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом внешнем магнитном поле (рис. 2), показывают, что температура Кюри для обоих составов приблизительно одинакова и близка к 145 К.

Нейтронографические исследования обоих образцов показали, что при комнатной температуре кристаллическая структура является ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Однако при понижении температуры в обоих образцах отмечается кристаллоструктурный фазовый переход в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ). Структурный переход не связан с магнитным упорядочением, так как наблюдался значительно выше точки Кюри. Рассчитанный и уточненный профили нейтронограммы образца  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , полученной при 2 К, приведены на рис. 3. Видно, что расчет и эксперимент хорошо согласуются. Уточнение заселенности различных кристаллоструктурных позиций показало, что оба образца являются стехиометрическими по катионам и кислороду. Длины связей между ионами марганца и кислорода (Mn-O) в орторомбической фазе (таблица) незначительно отличаются друг от друга, подобно тому, как это наблюдалось в орбитально разупорядоченном орторомбическом  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ , который проявляет колоссальный магниторезистивный эффект вблизи точки Кюри [9]. Уточненный магнитный момент на один ион марганца немного больше в образце, содержащем ионы ниобия, что соответствует магнитным измерениям.

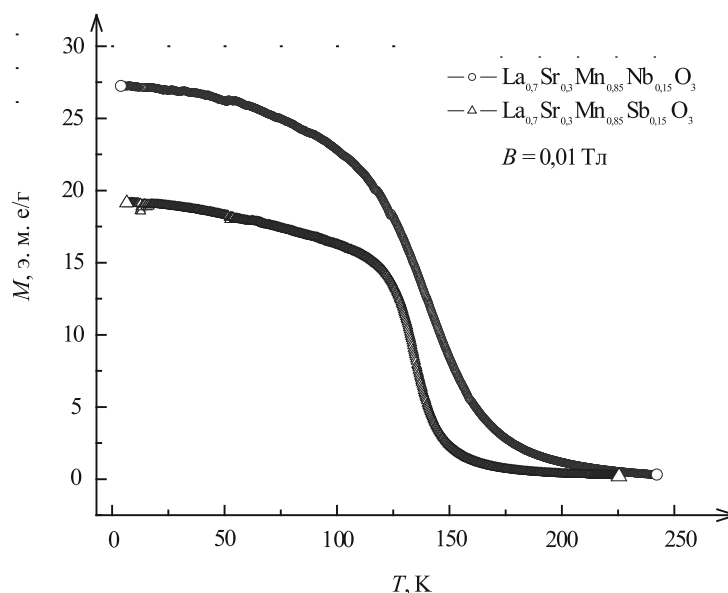


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , измеренные в магнитном поле 0,01 Тл

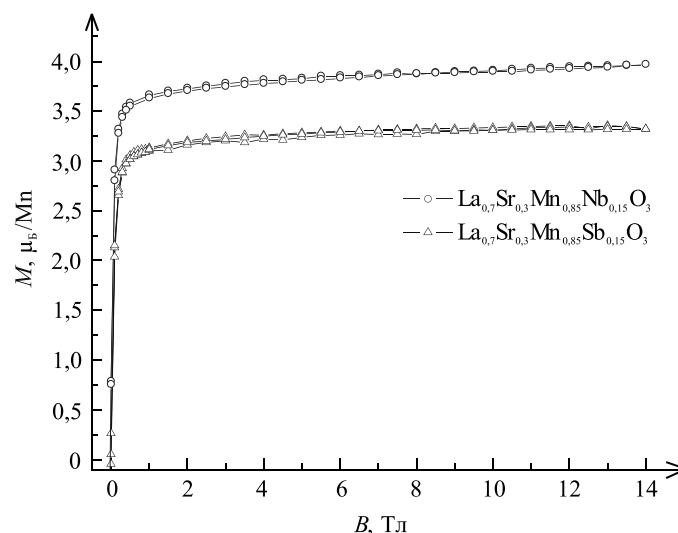


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , измеренные при температуре 5 К

**Структурные параметры составов  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$  при температуре 2 К**

Состав	Параметр (Å)	Атом	Позиция	x	y	z	Объем (Å <sup>3</sup> )	Mn – O1/ Mn – O2	Магн. момент
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ Пространственная группа <i>Pnma</i>	$a = 5,497\ 9\ (3)$	La/Sr	4c	0,509\ 7\ (3)	0,25	-0,034\ 8\ (4)	236,83 (5) [59,20 (3)]	1,946\ 8\ (2)/ 1,954\ 6\ (4); 2,000\ 2\ (4)	2,9
		Mn/Sb	4a	0	0	0			
	$b = 7,785\ 8\ (4)$	O1	4c	-0,006\ (3)	0,25	0,001\ 4\ (7)			
	$c = 5,532\ 5\ (4)$	O2	8d	0,265\ 7\ (2)	0,037\ 3\ (3)	0,228\ 5\ (6)			
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$ Пространственная группа <i>Pnma</i>	$a = 5,523\ 5\ (6)$	La/Sr	4c	0,509\ 3\ (7)	0,25	0,000\ 2\ (7)	239,98 (7) [59,99 (5)]	1,982\ 5\ (3)/ 1,959\ 4\ (6); 1,992\ 7\ (5)	3,1
		Mn/Nb	4a	0	0	0			
	$b = 7,814\ 2\ (9)$	O1	4c	-0,007\ 2\ (5)	0,25	-0,059\ 5\ (8)			
	$c = 5,561\ 4\ (1)$	O2	8d	0,257\ 2\ (6)	0,031\ 5\ (2)	0,238\ 4\ (3)			

Из расчета структурных параметров следует, что орторомбические искажения решетки не являются следствием орбитального упорядочения, так как длины связей Mn–O незначительно отличаются друг от друга. По-видимому, эти искажения обусловлены размерным эффектом, как и в других манганитах, легированных щелочно-земельными ионами. Поэтому ферромагнетизм изученных образцов не может быть обусловлен ни орбитальным упорядочением, ни двойным обменом и не связан с носителями за-

ряда. Согласно правилам Гуденафа – Канамори [7], знак  $180^\circ$  сверхобменного взаимодействия между  $\text{Mn}(e_g)\text{-O-Mn}(e_g)$  для иона  $\text{Mn}^{3+}$  в случае отсутствия орбитального упорядочения не определен [4]. Это означает, что антиферромагнитная часть обмена равна ферромагнитной. Однако это справедливо только в случае чисто ионной связи с целыми значениями валентности катионов и анионов. В случае ковалентной составляющей химической связи происходит гибридизация  $e_g$ -орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода. Это означает, что часть времени  $e_g$ -электроны связаны с ионом кислорода и формальная заселенность  $e_g$ -орбиталей марганца уменьшается, тем самым способствуя увеличению ферромагнитной доли сверхобмена. В ионной модели аналогичный эффект происходит, если замещаются части ионов трехвалентного лантана на двухвалентные щелочно-земельные ионы. При этом появляются ионы четырехвалентного марганца. Ковалентность приводит к смешанной валентности ионов вследствие усреднения электронной плотности в определенном временном масштабе. С другой стороны, структурный беспорядок может ослабить ковалентность вследствие локальных вариаций угла связи  $\text{Mn-O-Mn}$ .

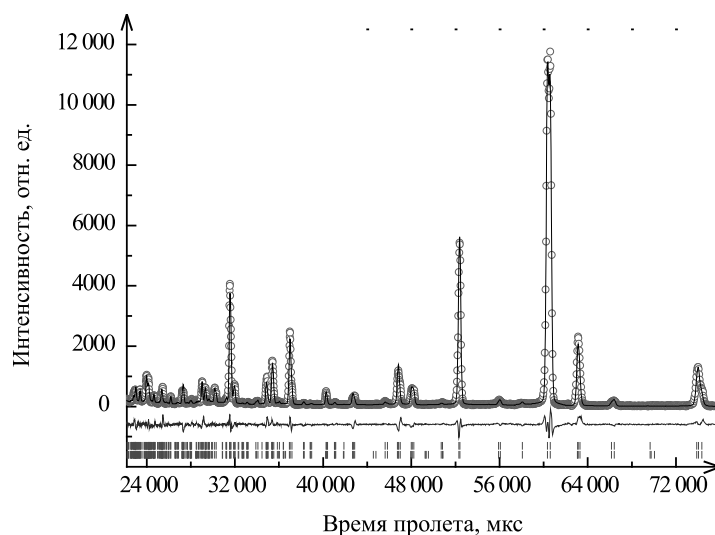


Рис. 3. Измеренный (кружки) и рассчитанный (сплошная линия) профили нейтронограммы образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ , полученной при 2 К. Штрихами обозначены брэгговские рефлексы: верхний ряд относится к кристаллической фазе, нижний – к магнитной. Нижняя кривая соответствует разности между измеренными и рассчитанными значениями

Согласно спектроскопическим исследованиям, плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми в металлических манганитах очень мала, что объясняется образованием псевдощели из-за сильных корреляционных эффектов [10]. Это согласуется с теоретическим рассмотрением, которое показывает, что большинство  $e_g$ -электронов в манганитах в металлическом состоянии локализовано [11]. В этом случае ферромагнетизм может быть обусловлен положительными сверхобменными взаимодействиями, связанными с виртуальными возбуждениями  $e_g$ -электронов в орбитали соседних ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Такое предположение хорошо коррелирует с магнитными фазовыми диаграммами наполовину легированных манганитов. В этих манганитах антиферромагнитная и ферромагнитная части сверхобменных взаимодействий очень близки по величине, небольшие изменения параметров приводят к переходу из одного магнитного состояния в другое и эффекту колоссального магнитосопротивления [12]. Реализация *A*-типа антиферромагнитного металлического состояния с высокой точкой Нееля [12] также свидетельствует о локализованном характере большинства  $e_g$ -электронов и слабой роли носителей заряда в обменных взаимодействиях. В модели сверхобменных взаимодействий хорошо понятен антиферромагнетизм манганитов при легировании более чем наполовину. В этом случае антиферромагнитный вклад от  $t_{2g}$ -электронов доминирует над вкладом от  $e_g$ -электронов, так как их количество уменьшается с ростом концентрации щелочно-земельного металла. В оптимально легированном режиме искажения решетки минимальны и антиферромагнитные взаимодействия малы. Однако орторомбические искажения решетки в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  приводят к конкуренции обменных взаимодействий и колоссальному магниторезистивному эффекту вблизи  $T_C$ . В этом случае антиферромагнитные кластеры выявлены в парамагнитной области выше  $T_C$  [13]. Конкуренция между более ковалентным ферромагнитным и менее ковалентным антиферромагнитным состояниями является причиной колоссального магнитосопротивления и в кобальтитах [14].

Скорее всего, ферромагнитное упорядочение не совместимо с орбитальным упорядочением по типу  $\text{LaMnO}_3$ . Действительно, нейтронографические исследования системы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  [8] указывают на

магнитную двухфазность, так как точки Кюри и Нееля в некоторых составах различаются. Магнитная восприимчивость  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$  под небольшим давлением резко увеличивается [9]. Это указывает на то, что в этом составе при нормальном давлении есть антиферромагнитные кластеры, которые под давлением или во внешнем магнитном поле переходят в ферромагнитное состояние. Структурная двухфазность может маскироваться релаксацией напряжений через когерентную межфазную границу.

\* \* \*

В заключение отметим, что проведенные в настоящей работе исследования и анализ экспериментальных фактов показывают, что ферромагнетизм манганитов может быть обусловлен сверхобменными взаимодействиями. В этой модели ферромагнетизм связан с виртуальными возбуждениями  $e_g$ -электронов на орбитали соседних ионов как  $\text{Mn}^{3+}$ , так и  $\text{Mn}^{4+}$  при наличии достаточно сильной ковалентной связи.

Работа выполнена по программе «Кристаллические и молекулярные структуры» и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T13Д-001).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Phys. Rev. 1951. Vol. 82. P. 403.
2. Sen C., Alvarez G., Dagotto E. Competing Ferromagnetic and Charge-Ordered States in Models for Manganites: The Origin of the Colossal Magnetoresistance Effect // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. P. 127202.
3. Blasco J., Garcia J., Campo J., Sanchez M. C., Subias G. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  // Phys. Rev. 2002. Vol. B 66. P. 174431.
4. Zhou J.-S., Uwatoko Y., Matsubayashi K., Goodenough J. B. Breakdown of magnetic order in Mott insulators with frustrated superexchange interaction // Phys. Rev. 2008. Vol. B 78. P. 220402.
5. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  // Phys. Rev. 2008. Vol. B 77. P. 172409.
6. Zhou J.-S., Yin H. Q., Goodenough J. B. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  // Phys. Rev. 2001. Vol. B 63. P. 184423.
7. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$  // Phys. Rev. 1999. Vol. B 60. P. R15002.
8. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Szymczak H., Barner K., Maignan A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites // Eur. Phys. J. 2002. Vol. B 28. P. 75–80.
9. Huang Q., Santoro A., Lynn J. W., Erwin R. W., Borchers J. A., Peng J. L., Ghosh K., Greene R. L. Structure and magnetic order in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < \sim 0,33$ ) // Phys. Rev. 1998. Vol. B 58. P. 2684.
10. Saitoh T., Dessau D. S., Moritomo Y., Kimura T., Tokura Y., Hamada N. Temperature-dependent pseudogaps in colossal magnetoresistive oxides // Phys. Rev. 2000. Vol. B 62. P. 1039.
11. Ramakrishnan T. V., Krishnamurthy H. R., Hassan S. R., Pai G. V. Theory of Insulator Metal Transition and Colossal Magnetoresistance in Doped Manganites // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 157203.
12. Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites // 2006. Rep. Prog. Phys. Vol. 69. P. 797.
13. Argyriou D. N., Lynn J. W., Osborn R., Campbell B., Mitchell J. F., Ruett U., Bordallo H. N., Wildes A., Ling C. D. Glass transition in the polaron dynamics of colossal magnetoresistive manganites // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 036401.
14. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Lobanovsky L. S. Possible surface antiferromagnetism and no evidence for intergranular tunneling magnetoresistance in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$  cobaltites // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114. P. 213910.

Поступила в редакцию 09.12.13.

**Игорь Олегович Троянчук** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Дмитрий Владимирович Карпинский** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Валерий Михайлович Добрянский** – доктор технических наук, профессор кафедры физики БГАТУ.

**Александра Николаевна Чобот** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.

**Ольга Станиславовна Мантыцкая** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению.